

## CATALYST FOR LOW POLYMERIZATION OF OLEFIN AND METHOD FOR LOW-POLYMERIZING OLEFIN WITH SAME

**Publication number:** JP9262480

**Publication date:** 1997-10-07

**Inventor:** OGURI MOTOHIRO; YAMAMOTO TOSHIHIDE;  
AOYAMA TAKAMITSU; MIMURA HIDEYUKI; KOIE  
YASUYUKI

**Applicant:** TOSOH CORP

**Classification:**

- **international:** *B01J31/34; C07C11/107; C08F4/60; C08F4/69;*  
*C08F10/00; C08F10/02; C10G50/00; B01J31/26;*  
*C07C11/00; C08F4/00; C08F10/00; C10G50/00;* (IPC1-  
7): B01J31/34; C07C11/107; C08F4/69; C08F10/02;  
C10G50/00

- **European:**

**Application number:** JP19960076683 19960329

**Priority number(s):** JP19960076683 19960329

[Report a data error here](#)

### Abstract of **JP9262480**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To efficiently produce 1-hexene useful as stock comonomer of linear low density PE from ethylene with high selectivity by using a catalyst for low polymn. of olefin produced from a chromium compd., aluminoxane and an imido compd. **SOLUTION:** This catalyst used in production of 1-hexene by low polymn. of olefin is produced from a chromium compd. represented by the formula CrAm Bn (where A is aryl, alkyl, alkoxy, carboxylate, etc., and B is an N-, P- or As- contg. compd., etc.), aluminoxane and an imido compd. represented by the formula [where (d) is an integer of 1-4, M is H or a metallic element and each of R<1> and R<2> is one or more selected from among H, 1-10C alkyl, halogen, aryl, etc.].

.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-262480

(43)公開日 平成9年(1997)10月7日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 31/34			B 0 1 J 31/34	Z
C 0 7 C 11/107		6958-4H	C 0 7 C 11/107	
C 0 8 F 4/69	M F G		C 0 8 F 4/69	M F G
10/02			10/02	
C 1 0 G 50/00			C 1 0 G 50/00	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平8-76683	(71)出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
(22)出願日	平成8年(1996)3月29日	(72)発明者	小栗 元宏 三重県四日市市別名6-7-8

(72)発明者	山本 敏秀 三重県四日市市別名3-5-1
(72)発明者	青山 隆充 三重県四日市市羽津乙129
(72)発明者	三村 英之 三重県四日市市羽津乙129
(72)発明者	鯉江 泰之 三重県員弁郡東員町城山2-26-14

(54)【発明の名称】 オレフィン低重合触媒及びそれを用いたオレフィンの低重合方法

(57)【要約】

【課題】 オレフィンの低重合反応、特にエチレンからLLDPEの原料コモノマーとして有用な1-ヘキセンを効率よく製造し、かつ取り扱いに容易な工業的に有利な触媒系を提供する。

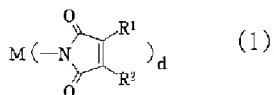
【解決手段】 クロム化合物、アルミノキサンおよびイミド化合物からなるオレフィン低重合触媒を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】クロム化合物、アルミノキサン及びイミド化合物からなるオレフィン低重合触媒。

【請求項2】イミド化合物が下記一般式(1)

【化1】



(式中、dは1～4の整数である。Mは水素、又は周期律表第IA、IIA、IB、IIB、IIB族若しくはIVB族の置換基含有又は無置換の金属元素を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ水素、炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、アリール基、又はR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>が炭素-炭素結合により結合した環状置換基からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン低重合触媒。

【請求項3】クロム化合物が下記一般式(2)



(式中、mは1～6の整数であり、nは0～4の整数である。またAは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アーレーン、アルコキシ基、カルボキシレート基、β-ジケトナート基、β-ケトエステル基及びアミド基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、硝酸基、硫酸基、過塩素酸基、カルボニル並びに酸素からなる群より選ばれた1種以上を表し、Bは窒素含有化合物、リン含有化合物、ヒ素含有化合物、アンチモン含有化合物、酸素含有化合物及び硫黄含有化合物からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のオレフィン低重合触媒。

【請求項4】アルミノキサンが有機アルミニウム化合物と水とを反応させて得られる加水分解生成物であることを特徴とする請求項1乃至請求項3に記載のオレフィン低重合触媒。

【請求項5】有機アルミニウム化合物が下記一般式

(3)



(式中、pは0<p≤3であり、qは0≤q≤3であって、しかもp+qは1～3である。Rは炭素数1～10のアルキル基より選ばれた1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシ基、アリール基又はハロゲン原子からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物であることを特徴とする請求項4に記載のオレフィン低重合触媒。

【請求項6】請求項1乃至請求項5に記載されたオレフィン低重合反応触媒の存在下で、オレフィンを低重合反応することを特徴とするオレフィンの低重合方法。

【請求項7】オレフィンがエチレンであり、主生成物が1-ヘキセンであることを特徴とする請求項6に記載のオレフィンの低重合方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、クロム化合物、アルミノキサン及びイミド化合物からなるオレフィン低重合触媒、及びこれを用いたオレフィンの低重合方法に関する。さらに詳しくは、特にエチレンから線状低密度ポリエチレン(LLDPE)の原料コモノマーとして有用な1-ヘキセンを効率よく、かつ高選択性で製造しうるエチレンの低重合触媒、及びこれを用いたエチレンの低重合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレン等のオレフィンを低重合して1-ヘキセンを製造する反応において、クロム触媒を用いることは公知である。例えば、特開昭62-265237号公報には、クロム化合物、アルミノキサンとジメチキシエタン等のエーテル化合物類からなる触媒系が、又特開平6-298673号公報には、多座ホスフィンが配位した特定のCr化合物とアルミノキサンからなる触媒系が開示されている。又、特開平6-239920号公報には、クロム化合物、ビロール含有化合物、金属アルキルからなる触媒系が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】一般に、クロム触媒を用いるオレフィンの低重合反応においては、低重合反応終了時に廃クロム触媒の処理を必要とするが、主触媒金属であるクロムは構造によっては極めて毒性が強い化合物を作る。それ故、安全性の面から、クロム金属の使用量をできるだけ少なくする必要がある。しかしながら、特開昭62-265237号公報に記載の方法では、触媒活性が十分でなく、クロム金属を大量に用いなければならないという問題があった。又、特開平6-298673号公報に記載の方法では、多座ホスフィンが配位した特定のCr化合物を主触媒として使用するため、クロム化合物と多座ホスフィンの反応工程、及び合成される上記Cr化合物の単離工程を必要として、操作が煩雑であるばかりか、原料である多座ホスフィンの合成が難しく、入手が困難という欠点がある。

【0004】また、特開平6-239920号公報に記載の方法は、触媒活性を著しく改善しており、クロム金属の使用量を抑制する点では優れている。しかしながら、触媒の一成分であるビロールは、着色して劣化しやすい等、保存安定性に乏しく不安定な化合物であるため、取り扱いが難しく、工業的な触媒としてはまだ十分なものではなかった。

【0005】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的はオレフィンの低重合反応、特にエチレンからLLDPEの原料コモノマーとして有用な1-ヘキセンを効率よく製造し、かつ取り扱いに容易な工業的に有利な触媒系を提供すること、及び上記オレフィン低重合触媒を用いて行うオレフィンの低重合方法を提供

することである。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、クロム化合物、アルミノキサン及び安定性の高い取り扱いの容易なイミド化合物からなる触媒を用いてオレフィンの低重合反応を行うと非常に高い活性で低重合反応が進行することを見出しつけ、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち本発明は、クロム化合物、アルミノキサン及びイミド化合物からなるオレフィン低重合触媒、及びこの触媒の存在下にオレフィンを低重合する方法である。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】次に、本発明について更に詳しく説明する。

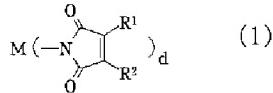
【0009】本発明において使用されるイミド化合物は、イミド構造を有する化合物であればいかなる化合物でもよく、例えば、マレイミド、1-クロロエテン-1, 2-ジカルボキシイミド、1-ブロモエテン-1, 2-ジカルボキシイミド、1-フルオロエテン-1, 2-ジカルボキシイミド、1-トリフルオロメチルエテン-1, 2-ジカルボキシイミド、1, 2-ジクロロエテン-1, 2-ジカルボキシイミド、シトラコンイミド、2-ブテン-2, 3-ジカルボキシイミド、1-シクロペンテン-1, 2-ジカルボキシイミド、スクシンイミド、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチル- $\beta$ -メチルスクシンイミド、 $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -プロピルスクシンイミド、グルタルイミド、3, 3-ジメチルグルタルイミド、ペメグリド、フタルイミド、3, 4, 5, 6-テトラクロロフタルイミド、1, 2-シクロヘキサンジカルボキシイミド、1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタルイミド、1, 2, 3, 4-テトラヒドロフタルイミド、3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミド、1, 8-ナフタルイミド、2, 3-ナフタレンジカルボキシイミド、シクロヘキシイミド、N-クロロスクシンイミド、N-ブロモスクシンイミド、N-ヨードスクシンイミド、N-(メトキシカルボニル)マレイミド、N-(ヒドロキシ)マレイミド、N-(カルバモイル)マレイミド等のイミド類が挙げられる。

【0010】さらに、N-(トリメチルシリル)マレイミド、N-(トリメチルシリル)コハクイミド、N-(トリメチルシリル)シトラコンイミド、N-(トリメチルシリル)-2-ブテン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリメチルシリル)-1-シクロペンテン-1, 2-ジカルボキシイミド、N-(トリメチルシリル)-3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミド、N-(トリメチルシリル)スクシンイミド、N-(トリエチルシリル)マレイミド、N-(トリ-n-プロピルシリル)マレイミド、N-(トリ-n-ブチルシリル)マレイミド、N-(トリ-n-ヘキシルシリル)マレイミ

ド、N-(トリベンジルシリル)マレイミド、N-(n-ブチルジメチルシリル)マレイミド、N-(t-ブチルジメチルシリル)マレイミド、N-(ジメチルゼキシリル)マレイミド、N-(n-オクチルジメチルシリル)マレイミド、N-(n-オクタデシルジメチルシリル)マレイミド、N-(ベンジルジメチルシリル)マレイミド、N-(メチルジブチルシリル)マレイミド、N-(フェニルジメチルシリル)マレイミド、N-(p-メトキシフェニルジメチルシリル)マレイミド、N-(p-トルイルジメチルシリル)マレイミド、N-(トリフェニルシリル)マレイミド、N-(トリプチルチソ)マレイミド、N-(トリオクチルチソ)マレイミド、N-(ジイソブチルアルミニウム)マレイミド、N-(ジエチルアルミニウム)マレイミド、水銀マレイミド、銀マレイミド、カルシウムマレイミド、カリウムマレイミド、ナトリウムマレイミド、リチウムマレイミド等の金属イミド類が挙げられる。これらのうち活性の面から下記一般式(1)

#### 【0011】

##### 【化1】



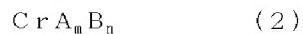
【0012】(式中、dは1~4の整数である。Mは水素、又は周期律表第IA族、IIA族、IB族、IIB族若しくはIVB族の置換基含有又は無置換の金属元素を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ水素、炭素数1~10のアルキル基、ハログン原子、アリール基、又はR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>が炭素-炭素結合により結合した環状置換基からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示されるイミド化合物が好ましく用いられる。より好ましくはマレイミド、N-(トリメチルシリル)マレイミドやN-(トリプチルチソ)マレイミドが用いられる。また、前記イミド化合物はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0013】ここで、金属イミドとは、イミドから誘導される金属イミド、あるいはこれらの混合物であり、具体的にはイミドとIA族、IIA族、IB族、IIB族、IIIB族及びIVB族から選択される金属との反応により得られるイミド化合物である。この金属イミド化合物の合成法は、特に限定するものではなく、公知の方法で合成できる。例えば、IA及びIIA族金属のイミド化合物は、リチウム、ブチルリチウム、ナトリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、臭化メチルマグネシウム、塩化ブチルマグネシウム等のIA及びIIA族金属化合物とイミド化合物を反応させることで合成できる。又、IB及びIIB族金属のイミド化合物は、硝酸銀、塩化銀、塩化水銀等のIB及びIIB族金属化合物とイミド化合物をアルカリの存在下で反応させることで

合成できる。I I I B 及び I V B 族金属のイミド化合物は、トリメチルシリルクロリド、トリブチルシリルクロリド、トリブチルチンクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド等のI I I B 及び I V B 族の金属塩化物とイミド化合物をアルカリの存在下で反応させたり、前記のI I I B 及び I V B 族の金属塩化物と I A 、 I I A 、 I B 、 I I B 族の金属イミド化合物を反応させたり、又、トリブチルチンヒドリド、トリイソブチルアルミニウムヒドリド等のI I I B 及び I V B 族の金属ヒドリドとイミド化合物を反応させることで合成できる。具体的には、Polymer Journal, 24, 679 (1992) によれば、N-(トリアルキルシリル)マレイミドは、マレイミド又は銀マレイミドとトリアルキルシリルクロリドを3級アミン化合物存在下で反応させ、次いで蒸留または再結晶して合成される。また、Journal of Organic Chemistry, 39, 21 (1974) によれば、銀マレイミドは、マレイミドと硝酸銀をエタノール/ジメチルスルホキシド中で苛性ソーダ存在下で反応させて合成される。

【0014】イミド化合物の使用量は、通常クロム化合物1モルに対して0.1~1,000当量であり、好ましくは0.5~500当量、より好ましくは1~300当量である。イミド化合物の使用量がクロム化合物1モルに対して0.1当量未満の場合は低重合反応活性が十分得られず、多量のポリマーを副生する。一方、使用量がクロム化合物1モルに対して1,000当量を越える場合には触媒活性が低下する傾向にあり、経済的にも好ましくない。

【0015】本発明で使用されるクロム化合物としては、特に制限するものではないが、例えば、下記一般式(2)



(式中、mは1~6の整数であり、nは0~4の整数である。またAは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アレーン、アルコキシ基、カルボキシレート基、 $\beta$ -ジケトナート基、 $\beta$ -ケトエステル基及びアミド基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、硝酸基、硫酸基、過塩素酸基、カルボニル並びに酸素からなる群より選ばれた1種以上を表し、Bは窒素含有化合物、リン含有化合物、ヒ素含有化合物、アンチモン含有化合物、酸素含有化合物及び硫黄含有化合物からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物が好適なものとして用いられる。

【0016】上記一般式(2)において、炭素数1~20のアルキル基としては、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、アリル基、ネオペンチル基、シクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基又はトリメチルシリルメチル基等が挙げられる。炭素数6~20のアリール基としては、特に限定するものではないが、例えば、フェニ

ル基又はトルイル基等が挙げられる。炭素数6~20のアレーンとしては、特に限定するものではないが、例えば、ベンゼン、エチルベンゼン又はヘキサメチルベンゼン等が挙げられる。炭素数1~20のアルコキシ基としては、特に限定するものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、ステアリルオキシ基又はフェノキシ基等が挙げられる。炭素数1~20のカルボキシレート基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセテート基、プロピオネット基、ブチレート基、ネオペンタノエート基、2-エチルヘキサノエート基、オキシ-2-エチルヘキサノエート基、イソオクタノエート基、ジクロロエチルヘキサノエート基、ラウレート基、ステアレート基、オレエート基、ベンゾエート基、又はナフテネート基等が挙げられる。炭素数1~20の $\beta$ -ジケトナート基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセチルアセトナート基、トリフルオロアセチルアセトナート基、ヘキサフルオロアセチルアセトナート基、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート基、1,3-ブantanジオナート基、2-メチル-1,3-ブantanジオナート基、ベンゾイルアセトナート基等が挙げられる。炭素数1~20の $\beta$ -ケトエステル基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセチルアセテート基等が挙げられる。アミド基としては、特に限定するものではないが、例えば、ジメチルアミド基又はジシクロヘキシルアミド基が挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定するものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素が挙げられる。上記一般式(2)において、窒素含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、アミン、ビリジン、アミド、又はニトリル等が挙げられる。リン化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、ホスフィン、ホスファイト、又はホスフィンオキシド等が挙げられる。酸素含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、水、無水カルボン酸、エステル、エーテル、アルコール又はケトン等であり、硫黄含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、二硫化炭素、スルファン、チオフェン、又はスルフィド等が挙げられる。

【0017】上記一般式(2)で示されるクロム化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、クロム(I I)ジメチル、クロム(I I I)トリメチル、クロム(I V)テトラメチル、クロム(I I I)トリス(カーアリル)、二クロム(I I)テトラキス(カーアリル)、クロム(I V)テトラキス(ネオペンチル)、クロム(I V)テトラキス(トリメチルシリルメチル)、クロム(I I)ビス(シクロペンタジエニル)、クロム(I I)ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)、クロム(I I I)トリス(カーアリル)、クロム(I V)テトラキス(カーアリル)、クロム(I I)ジ

フェニル、クロム(0)ビス(ベンゼン)、クロム(I)ジフェニル(ベンゼン)、クロム(0)ビス(エチルベンゼン)、クロム(0)ビス(ヘキサメチルベンゼン)、クロム(I)シクロペンタジエニル(ベンゼン)、クロム(IV)テトラメトキシド、クロム(IV)テトラエトキシド、クロム(IV)テトラプロポキシド、クロム(IV)テトラブロキシド、クロム(I)ビス(アセテート)、クロム(III)トリス(アセテート)、クロム(II)ビス(プロピオネート)、クロム(III)トリス(プロピオネート)、クロム(III)トリス(ブチレート)、クロム(II)ビス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(II)ビス(イソオクタネート)、クロム(II)トリス(イソオクタネート)、クロム(III)トリス(オキシ-2-エチルヘキサノエート)、クロム(III)トリス(ジクロロエチルヘキサノエート)、クロム(III)トリス(ネオペンタノエート)、クロム(II)ビス(ネオペンタノエート)、クロム(II)トリス(ラウレート)、クロム(II)ビス(ラウレート)、クロム(III)トリス(ステアレート)、クロム(II)ビス(ステアレート)、クロム(II)トリス(オレエートI)、クロム(II)ビス(オレエート)、クロム(III)トリス(ベンゾエート)、クロム(II)ビス(ナフテネート)、クロム(II)トリス(ナフテネート)、クロム(II)オキザレート、クロム(II)ビス(アセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(アセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(トリフルオロアセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(ヘキサフルオロアセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート)、クロム(III)トリス(1,3-ブタンジオナート)、クロム(III)トリス(2-メチル-1,3-ブタンジオナート)、クロム(III)トリス(ベンゾイルアセトナート)、クロム(III)トリス(アセチルアセテート)、クロム(II)トリス(ジメチルアミド)、クロム(III)トリス(ジシクロヘキシルアミド)、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、塩化クロミル、過塩素酸クロム、二塩化ヒドロキシクロム、硝酸クロム、硫酸クロム等が挙げられる。

【0018】さらに、トリクロロトリアニリンクロム(III)、ジクロロビス(ピリジン)クロム(I)、ジクロロビス(4-エチルピリジン)クロム(II)、トリクロロトリビリジンクロム(III)、トリクロロトリス(4-イソプロピルピリジン)クロム(I)

III)、トリクロロトリス(4-エチルピリジン)クロム(III)、トリクロロトリス(4-フェニルピリジン)クロム(III)、トリクロロ(1,4,7-トリメチル-1,4,7-トリアザシクロノナン)クロム(III)、ジクロロジニトロシルビス(4-エチルピリジン)クロム(II)、ジクロロジニトロシルビス(トリフェニルホスフィンオキシド)クロム(II)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィンオキシド)クロム(II)、トリクロロトリス(トリフェニルホスフィン)クロム(III)、トリクロロビス(トリブチルホスフィン)クロム(III)ダイマー、トリクロロトリス(ブチルアセテート)クロム(III)、トリクロロトリス(エチルアセテート)クロム(III)、トリクロロトリス(テトラヒドロフラン)クロム(III)、トリクロロトリス(ジオキサン)クロム(III)、トリクロロトリス(iso-プロパノール)クロム(III)、トリクロロトリス(2-エチルヘキサノール)クロム(III)、トリフェニルトリス(テトラヒドロフラン)クロム(III)、クロム(III)トリス(アセテート)無水酢酸付加物、ヒドリドトリカルボニル(カーシクロペンタジエニル)クロム(III)等が挙げられる。

【0019】これらのうち取り扱いやすさ及び安定性の面から、カルボキシレート基を有するクロムカルボキシレート化合物及び $\beta$ -ジケトナート基を有するクロム $\beta$ -ジケトナート化合物が好ましく用いられる。より好ましくは、クロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(III)トリス(ナフテネート)、クロム(III)トリス(アセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(トリフルオロアセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート)が用いられる。また、上記クロム化合物はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0020】本発明において使用されるアルミノキサンとは、有機アルミニウム化合物と水とを一定範囲内の量比で反応させて得られる加水分解生成物である。加水分解に用いられる有機アルミニウム化合物は、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式(3)



(式中、pは0<p≤3であり、qは0≤q<3であつて、しかもp+qは1~3である。Rは炭素数1~10のアルキル基より選ばれた1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシ基、アリール基又はハロゲン原子からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物が挙げられる。なお、上記一般式(3)において、MがA1で、pとqがそれぞれ1,5のとき、A1R<sub>1.5</sub>X<sub>1.5</sub>となる。このような化合物は、理論的には存在しないが、通常、慣用的にA1<sub>2</sub>R<sub>3</sub>X<sub>3</sub>のセスキ体として表現

されており、これらの化合物も含まれる。

【0021】上記一般式(3)で示される有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロヘキシルフェニルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド等が挙げられる。これらのうち入手の容易さ及び活性の面からトリエチルアルミニウムやトリイソブチルアルミニウムが好ましく用いられる。これらの有機アルミニウム化合物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0022】有機アルミニウム化合物を加水分解する方法については、特に限定するものではなく、公知の方法で合成できる。例えば、(1) 有機アルミニウム化合物そのまま、又は有機溶媒への希釈溶液に水を接触させる方法、(2) 有機アルミニウム化合物と塩化マグネシウム・6水塩、硫酸鉄・7水塩、硫酸銅・5水塩等の金属塩の結晶水と反応させる方法、等が採られる。具体的には、前記特開昭62-265237号公報や特開昭62-148491号公報に開示されている。加水分解を行う際の有機アルミニウム化合物と水とのモル比は通常1:0.4~1:1.2、好ましくは1:0.5~1:1.0である。

【0023】アルミノキサンの使用量は、通常アルミノキサン中に含まれるアルミニウムで換算してクロム化合物1モルに対して0.1~10,000当量であり、好ましくは3~3,000当量、より好ましくは10~2,000当量である。ここで、有機アルミニウム化合物を必要に応じて触媒中に加えてよい。

【0024】本発明のオレフィンの低重合反応触媒は、前記のクロム化合物、アルミノキサン及びイミド化合物を原料として、溶媒中で接触させることにより調製できる。接触方法は特に制限されないが、例えば、低重合反応原料であるオレフィンの存在下にクロム化合物、アルミノキサン及びイミド化合物を接触させて触媒を調製し、接触と同時に低重合反応を開始する方法、またはクロム化合物、アルミノキサン及びイミド化合物を前もって接触させて触媒を調製した後、オレフィンと接触させて低重合反応を行う方法が採られる。具体的には、前者

の場合は、(1) クロム化合物、アルミノキサン、イミド化合物及びオレフィンをそれぞれ同時に独立に反応系に導入する、(2) アルミノキサンを含む溶液にクロム化合物、イミド化合物及びオレフィンを導入する、

(3) クロム化合物、イミド化合物を含む溶液にアルミノキサン及びオレフィンを導入する、(4) アルミノキサン及びイミド化合物を含む溶液にクロム化合物およびオレフィンを導入する、(5) クロム化合物を含む溶液にアルミノキサン、イミド化合物及びオレフィンを導入する、といった方法により触媒を調製することができる。又、後者の場合は、(1) クロム化合物及びイミド化合物を含む溶液にアルミノキサンを導入する、(2) アルミノキサン及びイミド化合物を含む溶液にクロム化合物を導入する、(3) アルミノキサンを含む溶液にクロム化合物及びイミド化合物を導入する、(4) クロム化合物を含む溶液にイミド化合物とアルミノキサンを導入する、という方法により触媒を調製することができる。なお、これらの原料の混合順序は特に制限はされない。

【0025】この触媒系を調製する際の、クロム化合物の濃度は特に制限されないが、通常溶媒1リットルあたり、0.001マイクロモル~100ミリモル、好ましくは0.01マイクロモル~10ミリモルの濃度で使用される。またここで用いられる溶媒としては、例えば、ブタン、ペントン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、シクロペントン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類及び塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等の塩素化炭化水素類が挙げられる。また反応原料のオレフィンそのもの、あるいは反応生成物、例えば、ブテン、1-ヘキセン、オクテン、デセン、ドデセン等のオレフィン類を溶媒として用いることもできる。これらの溶媒はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。ここで、触媒調製時の触媒濃度をコントロールする目的で、必要に応じて濃縮や希釈しても差し支えない。

【0026】また、クロム化合物、アルミノキサン及びイミド化合物を接触させる際の温度は通常-100~250°C、好ましくは0~200°Cである。触媒系の調製時間は特に制限されず、通常0分~24時間、好ましくは0分~2時間である。なお、触媒調製のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、触媒調製原料および溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0027】このようにして調製された触媒系を用いてオレフィンの低重合反応を行なう。本発明においてクロム触媒の使用量は特に制限されないが、通常、前記溶媒

で希釈し、低重合反応液1リットルあたり、クロム化合物が通常0.001マイクロモル～100ミリモル、好ましくは0.01マイクロモル～10ミリモルの濃度で使用される。これより小さい触媒濃度では十分な活性が得られず、逆にこれより大きい触媒濃度では、触媒活性が増加せず経済的でない。

【0028】本発明において用いられるオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘアブテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等の $\alpha$ -オレフィン類、2-ブテン、2-ペンテン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、2-オクテン、3-オクテン、4-オクテン等の内部オレフィン類、イソブチレン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ヘキセン等の分岐オレフィン類等、及び1,3-ブタジエン、イソブレン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン等のジオレフィン類が挙げられる。本発明の触媒は、これらのうちエチレンの低重合、特に三量化反応に好適であり、高活性かつ高選択性に1-ヘキセンを得ることができる。

【0029】本発明における低重合反応の温度は、通常-100～250°Cであるが、好ましくは0～200°Cである。反応圧力は、低重合反応系がオレフィン雰囲気であれば、特に制限されないが、通常、絶対圧で0～3,000kg/cm<sup>2</sup>であり、好ましくは0～300kg/cm<sup>2</sup>である。また、反応時間は温度や圧力に左右され、一概に決めることはできないが、通常、5秒～6時間である。また、オレフィンは、前記の圧力を保つように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前記圧力で封入して反応させてもよい。原料ガスであるオレフィンには、反応不活性なガス、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム等が含まれても何ら差し支えない。なお、低重合反応のすべての操作は、空気と水分を避けて行うことが望ましい。また、オレフィンは十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0030】本反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれでも実施できる。低重合反応終了後、反応液に例えば、水、アルコール、水酸化ナトリウム水溶液等の重合失活剤を添加して反応を停止させる。失活した廃クロム触媒は公知の脱灰処理方法、例えば、水またはアルカリ水溶液による抽出等で除去した後、生成したオレフィンは、公知の抽出法や蒸留法により反応液より分離される。また、副生するポリマーは、反応液出口で公知の遠心分離法や生成オレフィンの蒸留分離の際の残渣として分離除去される。

#### 【0031】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて更に詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

搅拌装置を備えたシュレンク管を加熱真空乾燥して、次いで窒素ガスで十分置換したのち、0.195mol/Lのトリイソブチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液9.8.3mLを入れ、氷水浴で冷却した。氷冷下、搅拌しながら、259mgの水をゆっくり滴下し、1時間搅拌を継続しながら保持して、0.195mol/Lのイソブチルアルミニキサン/シクロヘキサン溶液を合成した。

【0032】温度計、触媒フィード管および搅拌装置を備えた内容積300mLのステンレス製耐圧反応容器を90°Cで加熱真空乾燥したのち窒素ガスで十分置換した。8.90mmol/Lのクロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)/シクロヘキサン溶液5.6mL及びマレイミド14.6mgと乾燥したシクロヘキサン8.5mLを反応容器側面に仕込み、エチレンで十分置換した。一方、前記のイソブチルアルミニキサン/シクロヘキサン溶液7.7mLを触媒フィード管に仕込んだ。

【0033】反応容器を80°Cに加熱し、搅拌速度を1,000rpmに調整後、触媒フィード管にエチレンを導入し、エチレン圧によりイソブチルアルミニキサン/シクロヘキサン溶液が反応容器側面に導入され、エチレンの低重合を開始した。反応容器内の絶対圧力を35kg/cm<sup>2</sup>となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で15分反応を行なった。15分後、反応容器中に水酸化ナトリウム水溶液を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0034】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥(1mmHg、100°C)してその重量を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0035】実施例2

マレイミドを4.5mgを用いたこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。

#### 【0036】実施例3

水を207mg用いたこと以外、実施例1と同様にしてアルミニキサンを合成し、反応を行なった。結果を表1に示す。

#### 【0037】実施例4

水を311mg用いたこと以外、実施例1と同様にしてアルミニキサンを合成し、反応を行なった。結果を表1に示す。

#### 【0038】実施例5

クロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)の代わりに10.0mmol/Lのクロム(III)トリス(ナフテノエート)/シクロヘキサン溶液を5.0

m lを用いたこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。

#### 【0039】実施例6

クロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)の代わりに9.8mmol/Lのクロム(III)トリス(アセチルアセトナート)/シクロヘキサン溶液を5.1mLを用いたこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。

#### 【0040】比較例1

マレイミドの代わりに2.0mol/Lの1,2-ジメトキシエタン/シクロヘキサン溶液を0.25mL用いたこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1に示すが、実施例に比べ触媒活性は低かった。

#### 【0041】

【表1】

触媒系 Cr化合物 mmol	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		比較例1	
	Cr(2-EH), 0.05 マレイミド mmol	T, °C kg/cm <sup>2</sup>	Cr(2-EH), 0.05 マレイミド mmol	T, °C kg/cm <sup>2</sup>	Cr(2-EH), 0.05 マレイミド mmol	T, °C kg/cm <sup>2</sup>	Cr(2-EH), 0.05 マレイミド mmol	T, °C kg/cm <sup>2</sup>	Cr(acac), 0.05 マレイミド mmol	T, °C kg/cm <sup>2</sup>	Cr(acac), 0.05 マレイミド mmol	T, °C kg/cm <sup>2</sup>	Cr(2-EH), 0.05 マレイミド mmol	T, °C kg/cm <sup>2</sup>
アルミニノキサン 加水分解比 (A/I 摘算) エーテル化合物 mmol	1 BAO 0.75 1.50 —	150 1.50 —	1 BAO 0.75 1.50 —	150 1.50 —	1 BAO 0.60 1.50 —	150 1.50 —	1 BAO 0.60 1.50 —	150 1.50 —	IBAO 0.90 1.50 —	150 1.50 —	IBAO 0.75 1.50 —	150 1.50 —	IBAO 0.75 1.50 —	150 1.50 —
反応条件													DME —	0.50
反応温度 エチレン圧 反応時間 結果	80 3.5 15	80 3.5 15	80 3.5 15	80 3.5 15	80 3.5 15	80 3.5 15	80 3.5 15	80 3.5 15	80 3.5 15	80 3.5 15	80 3.5 15	80 3.5 15	80 3.5 15	
触媒活性 kg-1-h-1-Cr時間	8.3 6.6 31.4 3.5 7.9 1.7 1.6 C10+	6.1 6.2 3.5 8 4.4 4.4 1.1 1.0 1.0	8.1 6.0 4.2 0 7.5 7.5 1.1 1.0 1.0	6.7 7.2 2.8 0 8.1 8.1 2.1 1.9 1.8	8.5 6.9 3.0 0 8.1 8.1 2.2 1.9 1.3	5.7 5.3 3.0 7 8.1 8.1 2.4 1.5 1.5								

(注) Cr(2-EH), クロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)、Cr(Hap), クロム(III)トリス(アセチルアセトナート)、IBAO, インブチカルアセトナート、DME, 1,2-ジメトキシエタン、C4, ブテン、C6, ヘキセン、C8, オクテン、C10+, デセン以上の高級オレフィン、PE, ポリエチレン、水分子解化; 高燃アルミニウム化合物に対するモル比

#### 【0042】

【発明の効果】本発明によれば、クロム化合物、アルミニノキサン及びイミド化合物からなる触媒を用いてオレフィンの低重合反応を行うと非常に高い活性で低重合反応を行うことができる。特に原料オレフィンとしてエチ

ンを用いる場合にはLLDPEの原料モノマーとして有用な1-ヘキセンを効率よく、かつ高選択的に製造することができる。

#### 【0043】